

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 033 361  
A2

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80106518.6

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 K 9/10

22 Anmeldetag: 24.10.80

30 Priorität: 08.12.79 DE 2949537

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
12.08.81 Patentblatt 81/32

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESellschaft  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

72 Erfinder: Staendeke, Horst, Dr.  
von-Meer-Strasse 15  
D-5042 Erftstadt(DE)

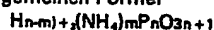
72 Erfinder: Dany, Franz-Josef, Dr.  
Heddinghovener Strasse 47  
D-5042 Erftstadt(DE)

72 Erfinder: Kandler, Joachim, Dr.  
Amselweg 10  
D-5042 Erftstadt(DE)

72 Erfinder: Adam, Wilhelm, Dr.  
Schwalbenstrasse 15  
D-6078 Neu-Isenburg(DE)

54 Teilchenförmiges Mittel zur Verhinderung der Brennbarkeit von brennbaren Stoffen.

57 Die Erfindung betrifft ein teilchenförmiges Mittel auf der Basis von freifließenden, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten der allgemeinen Formel



In welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt, zur Verhinderung der Brennbarkeit von brennbaren Stoffen und ist dadurch gekennzeichnet, daß es aus

- a) etwa 75 bis 99 Gew% Ammoniumpolyphosphat und
- b) etwa 1 bis 25 Gew% eines gehärteten, wasserunlöslichen Polykondensationsproduktes aus Melamin und Formaldehyd, welches die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, besteht.

EP 0 033 361 A2

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 79/H 047

- 5 Teilchenförmiges Mittel zur Verhinderung der Brennbarkeit von brennbaren Stoffen
- 10 Gegenstand der Erfindung ist ein teilchenförmiges Mittel auf der Basis von freifließenden, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten zur Verhinderung der Brennbarkeit von brennbaren Stoffen.
- 15 Es ist generell bekannt, Ammoniumpolyphosphate als Flamm-  
schutzmittel für Kunststoffe zu verwenden. Beispielsweise  
beschreibt die Deutsche Auslegeschrift 12 83 532 ein Ver-  
fahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanen  
aus hochmolekularen Polyhydroxylverbindungen, Polyiso-  
20 cyanaten und Katalysatoren, wobei ein Ammoniumpolyphos-  
phat der allgemeinen Formel  $H_{(n-m)+2}(NH_4)_mP_nO_{3n+1}$ , in der  
n eine ganze Zahl mit einem über 10 liegenden Durchschnitts-  
wert ist, m eine ganze Zahl bis maximal n+2 bedeutet und  
m/n zwischen etwa 0,7 und 1,1 liegt, als Flammschutzmit-  
25 tel -Zusatz vorgeschlagen wird.
- Obgleich Ammoniumpolyphosphate der vorgenannten allge-  
meinen Formel beim Einsatz in Polyurethanen letzteren  
einen guten Flammenschutz verleihen, sind sie mit dem  
30 Nachteil behaftet, daß sie nicht ausreichend wasserun-  
löslich sind und deshalb im Laufe der Zeit durch Witte-  
rungseinflüsse aus dem Kunststoff ausgewaschen werden.  
Wie aus Spalte 3 der DE-AS 12 83 532 ersichtlich, be-  
sitzen die dort als praktisch wasserunlöslich bezeich-  
35 neten Ammoniumpolyphosphate dennoch eine beachtliche Lös-  
lichkeit in Wasser, indem beim Aufschlännen von 10 g des  
Ammoniumpolyphosphats in 100 m<sup>3</sup> Wasser bei 25° C bis zu

5 g des Ammoniumpolyphosphates gelöst werden, d. h. daß die löslichen Anteile des Ammoniumpolyphosphates bis zu 50 % der eingesetzten Menge betragen.

- 5 Es bestand somit die Aufgabe, Mittel und Wege zur Verminderung der Löslichkeit von Ammoniumpolyphosphaten in Wasser zu finden, so daß die Gefahr des Auswaschens des Ammoniumpolyphosphates beim Einsatz als Flammenschutzmittel in Kunststoffen durch Witterungseinflüsse möglichst weitgehend vermieden wird. Mit vorliegender Erfindung wird ein geeigneter Weg zur Lösung des genannten Problems aufgezeigt.

- 15 Gegenstand der Erfindung ist ein teilchenförmiges Mittel auf der Basis von freifließenden, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten der allgemeinen Formel  $H_{(n-m)+2}(NH_4)_mP_nO_{3n+1}$ , in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt, zur Verhinderung der Brennbarkeit von brennbaren Stoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es aus

- a) etwa 75 bis 99 Gew% Ammoniumpolyphosphat und  
b) etwa 1 bis 25 Gew% eines gehärteten, wasserunlöslichen Polykondensationsproduktes aus Melamin und Formaldehyd, welches die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt,

besteht.

- 30 Das Mittel der Erfindung besitzt im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,01 bis 0,05 mm und der Kondensationsgrad n des Ammoniumpolyphosphates ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von 100 bis 500, bestimmt nach dem Endgruppen-Titrationsverfahren (von Wazer), Griffiter und Mc Cullough, Anal.Chem. 26, Seite 1755 (1954)).

Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mittels beträgt der Anteil des Polykondensationsproduktes im Mittel 2,5 bis 10 Gew%. Das Polykondensationsprodukt kann auch ein teilver-

5 äthertes, beispielsweise ein methyl- oder äthylver-  
äthertes Produkt sein. Insbesondere erwies sich ein Polykondensationsprodukt als geeignet, das im ungehär-  
teten Zustand ein Pulver darstellt, dessen 50 gew%ige  
wässrige Lösung eine dynamische Viskosität von 20 cP  
10 (mPas), einen pH-Wert bei 20° C von 8,8 bis 9,8 und  
eine Dichte bei 20° C von 1,21 bis 1,225 (g/ml) be-  
sitzt und im Handel als <sup>®</sup>Madurit MW 390 der Firma  
Cassella Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main erhält-  
lich ist.

15 Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung  
des vorbeschriebenen Mittels zum Flammfestmachen von  
Polyurethanen bzw. Polyurethanschäumen, wobei der Ge-  
halt des Mittels im Polyurethanschaum etwa 5 bis 50  
20 Gew%, bezogen auf die Menge der alkoholischen Kompo-  
nete des Polyurethans, beträgt.

Das Aufbringen des Melamin/Formaldehyd-Harzes auf die  
Ammoniumpolyphosphat-Teilchen kann beispielsweise derart  
25 erfolgen, daß man zunächst das Ammoniumpolyphosphat in  
Methanol suspendiert, die Suspension bis zu einem  
schwachen Rückfluß des Methanols erhitzt und anschlie-  
ßend in die Suspension eine methanolisch/wäßrige Lösung  
des Melamin/Formaldehyd-Harzes eintropft. Nach Ablauf  
30 einer Nachreaktionszeit von beispielsweise 0,5 bis 2  
Stunden wird die Suspension filtriert und der Filter-  
rückstand im Stickstoffstrom bei 100° C während 150  
bis 180 Minuten getrocknet. Während der Trocknung er-  
folgt gleichzeitig die Aushärtung des auf die Ammonium-  
35 polyphosphat-Teilchen aufgetragenen Harzüberzuges.

Das derart verkapselte Ammoniumpolyphosphat besitzt den Vorteil, daß es praktisch wasserunlöslich ist und in dieser Form beispielsweise für den Einsatz als Flamm-  
schutzmittel in Polyurethanschäumen prädestiniert ist.

- 5 Die Löslichkeitsunterschiede von erfindungsgemäßen Mittel und herkömmlichen Ammoniumpolyphosphaten werden in den nachfolgenden Beispielen dokumentiert.

- Durch die Verkapselung des Ammoniumpolyphosphates  
10 wird dessen bekannte ursprüngliche Wirksamkeit als Flamm-  
schutzmittel für Kunststoffe, insbesondere für Polyurethane, in keiner Weise beeinträchtigt, so daß  
die Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels als Flamm-  
schutzmittel eine Bereicherung des Standes der Technik  
15 darstellt.

#### Beispiel 1

- 20 In einem mit Rührer und Rückflußkühler ausgestatteten Glasgefäß wurden 150 g Ammoniumpolyphosphat mit einem  
Kondensationsgrad  $n \sim 700$  (® Exolit 263, Hoechst Aktien-  
gesellschaft, Frankfurt/Main) in 600 ml Methanol suspen-  
diert und die Suspension erhitzt, bis ein schwacher  
25 Rückfluß des Methanols erkennbar war. Anschließend wur-  
den in die Suspension unter Rühren 100 ml einer metha-  
nolisch/wäßrigen Lösung von 7,5 g eines Melamin/Form-  
aldehyd-Harzes (® Madurit MW 390, Cassella Aktienge-  
sellschaft, Frankfurt/Main) im Verlauf von 15 Minuten  
30 eingetropft. Nach einer weiteren Nachreaktionszeit von  
2 Stunden wurde filtriert und der Filtrerrückstand im  
Stickstoffstrom bei  $100^{\circ}\text{C}$  120 Minuten getrocknet, wo-  
bei der Harzüberzug auf den Phosphat-Teilchen aushärtete.

Es wurden 149,9 g Produkt mit einem Melamin/Formaldehyd-Harzanteil von 5 Gew% erhalten.

Zur Bestimmung der wasserlöslichen Anteile des erhaltenen Produktes wurde eine Probe von 10 g entnommen, letztere  
5 in 100 ml Wasser suspendiert und die Suspension 20 Minuten bei 25° C gerührt. Anschließend wurde der im Wasser ungelöste Anteil des Produktes innerhalb von 40 Minuten sedimentiert und die Lösung dekantiert. 50 ml der noch trüben Lösung wurden in eine Zentrifugenglas  
10 gegeben und 40 Minuten bei 15 000 Upm zentrifugiert. Dann wurden 5 ml der zentrifugierten klaren Lösung in eine gewogene Aluminiumschale pipettiert und bei 120° C im Trockenschrank eingedampft. Aus der Menge des Trockenrückstandes wurde die Löslichkeit des hergestellten Produktes im Wasser berechnet. Der Wert für die Löslichkeit  
15 ist in der Tabelle dargestellt.

#### Beispiel 2

20

200 g des Ammoniumpolyphosphates entsprechend Beispiel 1 wurden in einem beheizten Kneter auf 100° C erwärmt und anschließend im Verlauf von 15 Minuten mit 100 ml einer methanolisch/wäßrigen Lösung, welche 5 g des in Beispiel 1  
25 genannten Melamin/Formaldehyd-Harzes enthielt, versetzt. Das Gemisch wurde 2 Stunden bei 100° - 150° C geknetet, wobei das Lösungsmittel verdampfte und das Harz aushärtete. Es wurden 200 g verkapseltes Ammoniumpolyphosphat mit einem Harzanteil von 2,5 Gew% erhalten.

30

Das Ergebnis des Löslichkeitstestes nach Beispiel 1 für dieses Produkt ist in der Tabelle dargestellt.

## Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 2 verfahren, wobei jedoch 10 g  
des Melamin/Formaldehyd-Harzes eingesetzt wurden. Die  
5 Produktausbeute betrug 203 g, wobei das Produkt einen  
Harzanteil von 4,9 Gew% auswies.

Das Ergebnis des Löslichkeitstestes nach Beispiel 1  
für dieses Produkt ist in der Tabelle dargestellt.  
10

## Beispiel 4

Es wurde analog Beispiel 2 verfahren, wobei jedoch 20 g  
15 des Melamin/Formaldehyd-Harzes eingesetzt wurden. Die  
Produktausbeute betrug 211 g, wobei das Produkt einen  
Harzanteil von 9,5 Gew% auswies.

Das Ergebnis des Löslichkeitstestes nach Beispiel 1  
20 für dieses Produkt ist in der Tabelle dargestellt.

## Beispiel 5

25 Es wurde analog Beispiel 2 verfahren, wobei jedoch 40 g  
des Melamin/Formaldehyd-Harzes eingesetzt wurden. Die  
Produktausbeute betrug 225 g, wobei das Produkt einen  
Harzanteil von 17,8 Gew% auswies.

30 Das Ergebnis des Löslichkeitstestes nach Beispiel 1  
für dieses Produkt ist in der Tabelle dargestellt.

## Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 2 verfahren, wobei jedoch kein Melamin/Formaldehyd-Harz zugesetzt wurde.

5

Das Ergebnis des Löslichkeitstestes nach Beispiel 1 für dieses Produkt ist in der Tabelle dargestellt:

T A B E L L E

10

Beispiel	I	II	III
1	5,0	13,0	-
2	2,5	12,0	- 45,0
3	4,9	9,4	- 57,0
4	9,5	5,2	- 76,0
5	17,8	4,2	- 81,0
6	-	22,0	-

15

20

Spalte I: Anteil des Melamin/Formaldehyd-Harzes im Endprodukt (Gew%)

Spalte II: Lösliche Anteile des Endproduktes in Wasser (Gew%) gemäß Löslichkeitstest nach Beispiel 1

25 Spalte III: Prozentuale Abnahme der wasserlöslichen Anteile der erfindungsgemäßen Produkte nach Beispielen 1-5 im Vergleich zur Wasserlöslichkeit des Vergleichsproduktes nach Beispiel 6.

30 Aus der Tabelle geht hervor, daß mit zunehmendem Melamin/Formaldehyd-Harzanteil im Endprodukt der wasserlösliche Anteil des Ammoniumpolyphosphates abnimmt. Im Vergleich zu dem unbehandelten Ammoniumpolyphosphat gemäß Beispiel 6 besitzen die erfindungsgemäßen Produkte eine erheblich geringere Wasserlöslichkeit.

35

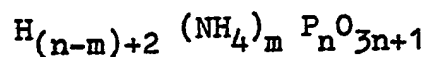


- 5            Teilchenförmiges Mittel zur Verhinderung  
             der Brennbarkeit von brennbaren Stoffen

10   Patentansprüche

- 1) Teilchenförmiges Mittel auf der Basis von freiflie-  
senden, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten der  
allgemeinen Formel

15



20

in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnitts-  
wert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis  
von m zu n etwa 1 beträgt, zur Verhinderung der Brenn-  
barkeit von brennbaren Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß es aus

25

a) etwa 75 bis 99 Gew% Ammoniumpolyphosphat und

b) etwa 1 bis 25 Gew% eines gehärteten, wasserun-  
löslichen Polykondensationsproduktes aus Melamin  
und Formaldehyd, welches die einzelnen Ammonium-  
polyphosphatteilchen umhüllt, besteht.

30

- 2) Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
es eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,01 bis  
0,05 mm besitzt.

- 3) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert  
von 100 bis 500 ist.
- 5 4) Mittel nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Anteil des Polykondensationsproduktes 2,5  
bis 10 Gew% beträgt.
- 10 5) Mittel nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Polykondensationsprodukt ein un- oder teilver-  
äthertes Produkt ist.
- 15 6) Mittel nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Polykondensationsprodukt im ungehärteten  
Zustand ein Pulver darstellt, dessen 50 %ige wässe-  
rige Lösung eine dynamische Viskosität von 20 mPa . s,  
einen pH-Wert bei 20° C von 8,8 bis 9,8 und  
eine Dichte bei 20° C von 1,21 bis 1,225 (g/ml)  
besitzt. (® Madurit MW 390 der Firma Cassella  
20 Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main)
- 25 7) Verwendung des Mittels nach Anspruch 1 - 6 zum Flamm-  
festmachen von Polyurethanen bzw. Polyurethanschäumen,  
wobei der Gehalt des Mittels im Polyurethanschaum  
etwa 5 bis 50 Gew%, bezogen auf die Menge der  
alkoholischen Komponente des Polyurethans, beträgt.